

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-154182

(P2000-154182A)

(43)公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 7 D 301/32
303/16

識別記号

F I
C 0 7 D 301/32
303/16

テーマコード(参考)
4 C 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-328624

(22)出願日 平成10年11月18日 (1998.11.18)

(71)出願人 000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地
(72)発明者 谷川 博人
広島県大竹市玖波4-4-1
(72)発明者 大山 求一
広島県大竹市玖波4-13-5
(74)代理人 100090491
弁理士 三浦 良和
Fターム(参考) 40048 AA04 BB01 BC06 CC01 UU03
XX03

(54)【発明の名称】 (メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 蒸留工程において製品の重合等による劣化がなく、蒸留塔への重合物の付着が少なく、製造および品質の安定性が向上した (メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 3, 4-シクロヘキセニルメチル (メタ)アクリレート等の (メタ)アクリロイル基を有するオレフィン化合物を過酢酸のような有機過酸でエポキシ化し、(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物を蒸留により分離する際に、蒸留工程に導入するエポキシ化反応粗液の過酸化物濃度を10 ppm以下に保つことを特徴とする (メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリロイル基を有するオレフィン化合物を有機過酸でエポキシ化し、(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物を蒸留により分離する際に、蒸留工程に導入するエポキシ化反応粗液の過酸化物濃度を10 ppm以下に保つことを特徴とする(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法。

【請求項2】 有機過酸が過酢酸である請求項1記載の(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法。

【請求項3】 (メタ) アクリロイル基を有するオレフィン化合物が3, 4-シクロヘキセニルメチル(メタ) アクリレートである請求項1または2に記載の(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法。

【請求項4】 蒸留工程に導入するエポキシ化反応粗液が活性炭処理されていることを特徴とする請求項1から3にいずれかに記載の(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法に関する。さらに詳しくは、蒸留工程に導入するエポキシ化反応粗液の過酸化物濃度を特定範囲に保つことにより、蒸留工程での製品の安定性を向上させた(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 (メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物は分子内に反応性の異なる2種類の重合性基を有するため、(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ樹脂あるいはエポキシ基を有する(メタ) アクリル樹脂の原料として、極めて有用な化合物である。しかしながら、(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物は極めて重合し易く、製造工程、貯蔵および輸送中に熱、光およびその他の要因によってしばしば重合することが知られている。これを防ぐために特開平2-262574号公報においては、「重合禁止剤として分子状酸素含有ガスとともに、重合禁止剤としてハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-ベンゾキノン、クレゾール、t-ブチルカテコール、2, 4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2-t-ブチル-4-メトキシフェノール、3-t-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2, 5-ジヒドロキシ-p-キノン、ピペリジン、エタノールアミン、 α -ニトロソ- β -ナフトール、ジフェニルアミン、フェノチアジン、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン等を用いる。また有機過酸の安定剤としてリン酸水素アンモニウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸-2-

10

20

30

40

50

エチルヘキシルエステル、ピロリン酸カリウム-2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸ナトリウム-2-エチルヘキシルエステルトリポリリン酸、トリポリリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸-2-エチルヘキシルエステル、トリポリリン酸カリウム-2-エチルヘキシルエステル、テトラポリリン酸、テトラポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸-2-エチルヘキシルエステル、テトラポリリン酸カリウム-2-エチルヘキシルエステル、テトラポリリン酸ナトリウム-2-エチルヘキシルエステル、ヘキサメタリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等を用いることができる。これらは、単独で使用してもよいし、いくつかを併用してもよい。」との記載がある。

【0003】 また、特開平4-149175号公報には、重合を防ぐために、溶媒を含有する粗液を2段に分割して脱低沸処理を行うことが記載されている。さらに、特開平5-59029号公報には、重合を防ぐために、アルカリ中和処理することが記載されている。このように、これまでに種々の重合防止法が提案されているが、蒸留工程での製品安定性の向上が未だ望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、蒸留工程において製品の重合等による劣化がなく、蒸留塔への重合物の付着が少なく、製造および品質の安定性が向上した(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物の製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討の結果、蒸留工程に導入するエポキシ化反応粗液の過酸化物濃度を特定範囲に保つことにより、蒸留工程での製品安定性が飛躍的に向上することを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、(メタ) アクリロイル基(アクリロイル基およびメタクリロイル基を総称して(メタ) アクリロイル基と云う)を有するオレフィン化合物(以下、「原料オレフィン化合物」と略称することもある)を有機過酸でエポキシ化し得られる(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物を蒸留により分離する際に、蒸留工程に導入するエポキシ化反応粗液の過酸化物濃度を10 ppm以下に保つことを特徴とする。(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物(以下、「エポキシ化合物(A)」と略称することもある)の製造方法を提供する。前記発明において有機過酸が過酢酸であるエポキシ化合物(A)の製造方法および原料オレフィン化合物が3, 4-シクロヘキセニルメチル(メタ) アクリレートであるエポキシ化合物(A)の製造方法を提供する。さらに本発明は、前記の発明において、蒸留工程に導入するエポキシ化反応粗液が活性炭処

理されている製品エポキシ化合物の製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の製造方法の一例を挙げれば、(1) (メタ) アクリロイル基を有するオレフィン化合物を有機過酸でエポキシ化する反応工程、(2) 反応粗液を水洗する工程等を経た後、反応粗液から (メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物を蒸留により分離する際に、(3) 反応粗液の過酸化物濃度を特定濃度以下に調整する工程を設け、過酸化物濃度の低減処理された反応粗液を

(4) 蒸留工程へ導入することからなっている。それぞれの工程について以下で詳細に説明する。

【0008】本発明で反応工程とは、原料オレフィン化合物を有機過酸を用いてエポキシ化反応を行う工程を云う。原料オレフィン化合物とは、エチレン性二重結合を有するオレフィンの (メタ) アクリル酸エステルであり、例えば、アリル (メタ) アクリレート、イソブレンル (メタ) アクリレートなどの鎖式化合物、及び3, 4-シクロヘキセニルメチル (メタ) アクリレート、シクロペンタジエニル (メタ) アクリレートなどの脂環式化合物が挙げられる。これらのうち、生成物として得られるエポキシ化合物が反応性に富む脂環エポキシ化合物となるため、脂環式化合物を原料とすることが好ましい。中でも、3, 4-シクロヘキセニルメチル (メタ) アクリレートを原料とした場合、生成物として得られるエポキシ化合物の二重結合当量及びエポキシ当量が小さくなり、硬化後の架橋密度が大きく耐候性に優れる硬化物が得られるため、特に好ましい。有機過酸は原料オレフィン化合物をエポキシ化できる有機過酸であればよく、過ギ酸、過酢酸、過プロピオン酸、m-クロロ過安息香酸、トリフルオロ過酢酸、過安息香酸などを用いることができるが、入手の容易さから過酢酸が好ましく用いられる。また、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として併用することもできる。

【0009】反応をバッチで行なう場合は先ず、反応器内に原料オレフィン化合物を所定量仕込む。次いで、この中に必要に応じて触媒、安定剤を溶解させ、前記有機過酸を滴下してエポキシ化反応を行なう。有機過酸と原料オレフィン化合物とのエポキシ化反応のモル比 (有機過酸/原料オレフィン) は理論的には1/1であるが、本発明の方法では、好ましくは0.1~1.0の範囲、さらに好ましくは、0.5~1.0の範囲、最も好ましくは0.8~1.5の範囲である。有機過酸と原料オレフィン化合物とのモル比が1.0を越える場合は原料オレフィン化合物の転化率および反応時間短縮、並びに原料オレフィン化合物およびエポキシ化物の重合によるロスの減少という点で好ましいが、過剰の有機過酸による副反応や有機過酸の選択率および未反応の有機過酸を回収する場合に多大の費用を要するなどの欠点がある。逆に有機

過酸と原料オレフィン化合物との反応のモル比が0.1以下の場合は有機過酸の選択率、転化率、有機過酸による副反応を抑制するという点で好ましいが、原料オレフィンおよびエポキシ化物の重合によるロス、未反応の (メタ) アクリレートを回収する場合に多大の費用を要するなどの欠点がある。

【0010】反応温度はエポキシ化反応が有機過酸の分解反応に優先するような温度以下で行なえばよい。例えば過酢酸を用いる場合では70°C以下が好ましい。反応温度が過ぎると反応の完結までに長時間を要するので、過酢酸を用いる場合では0°C以上で行なうことが好ましい。また、エポキシ化反応の際、有機過酸からの副生などによる有機酸、アルコール、水でエポキシ基が開環してしまう副反応が生じるので、副反応量が少なくなるような温度を前記の温度領域から選定して実施することが望ましい。

【0011】反応圧力は一般的には常圧下で操作されるが、加圧または低圧下でも実施できる。また、反応は溶媒存在下でも実施できる。溶媒存在下での反応は反応粗液の粘度低下、有機過酸を希釈することによる安定化、有機酸とエポキシ化合物 (A) との反応速度を遅くするなどの効果があるため好ましい。使用される溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、p-シメンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、デカリソなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、フルフリルアルコールなどのアルコール、クロロフォルム、ジメチルクロライド、四塩化炭素、クロルベンゼンなどのハロゲン化物、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸n-アミル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸イソアミル、安息香酸メチルなどのエステル化物、メチルエチルケトンなどのケトン化合物、などを用いることができる。溶媒の使用量は原料オレフィン化合物に対して0.5~5倍量が好ましい。0.5倍量より少ない場合は有機過酸を希釈することによる安定化などの効果が少なく、逆に5倍量より多くしても安定化効果はそれ程向上せず溶媒の回収に多大の費用を要するので無駄となる。

【0012】また上記のようなエポキシ化反応を行う際には、重合禁止剤として分子状酸素含有ガスとともに、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-ベンゾキノン、クレゾール、t-ブチルカテコール、2, 4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2-t-ブチル-4-メトキシフェノール、3-t-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2, 5-ジヒドロキシ-p-キノン、ピペリジン、エタノールアミン、α-ニトロソ-β-ナフトール、ジフェニルアミン、フェノチアジン、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、N, N-ジエ

チルヒドロキシルアミン等を用いることが望ましい。

【0013】また有機過酸の安定剤としてリン酸水素アンモニウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸-2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸カリウム-2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸ナトリウム-2-エチルヘキシルエステル、トリポリリン酸、トリポリリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸-2-エチルヘキシルエステル、トリポリリン酸カリウム-2-エチルヘキシルエステル、テトラポリリン酸、テトラポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸-2-エチルヘキシルエステル、テトラポリリン酸カリウム-2-エチルヘキシルエステル、テトラポリリン酸ナトリウム-2-エチルヘキシルエステル、ヘキサメタリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等を用いることができる。これらは、単独で使用してもよいし、いくつかを併用してもよい。

【0014】分子状酸素としては通常空気が用いられ反応器に吹込まれる。吹込み位置は液中に直接吹込んでもよいし、また気相中に吹込んでも所定の効果は得られる。吹込量は任意に選べるが、多過ぎると溶媒のロスを起こすので好ましくない。また、系内での爆発混合気形成を回避するため空気とともに系内に窒素を吹込むのが通常であるが、その場合、吹込みガス中の酸素濃度が好ましくは0.01%（容量）以上、さらに好ましくは3%（容量）以上である。酸素濃度は高い程効果があるが上限値は系での爆発下限界酸素濃度となり、その値は使用溶媒により異なるものである。窒素の吹込みは必ずしも空気と同位置にする必要はないが、系内で局的に爆発混合気を形成しないよう設備上の工夫をすることが安全上重要である。

【0015】重合禁止剤の使用量は対象とする化合物の種類、製造工程上の条件によって任意に変えられるが、原料オレフィン化合物に対して好ましくは0.005～5重量%、より好ましくは0.001～0.1重量%、有機過酸の安定剤として好ましくは0.001～1重量%、より好ましくは0.01～0.2重量%の範囲で添加するのがよい。添加方法はそのままでもよいし、溶媒に溶解して添加してもよい。

【0016】反応は連続もしくはバッチで行うが、連続の場合はピストンフロー型式が好ましい。また、バッチ方式の場合は、有機過酸は逐次的に仕込むセミバッチ方式が望ましい。その場合は、まず反応容器内に、原料オレフィン化合物および溶媒を所定量仕込み、この中に必要に応じて触媒、安定剤を溶解させ、前記有機過酸を滴下して行う。反応の終了の確認は、通常、残存する有機過酸濃度あるいは原料オレフィン化合物濃度を分析することにより行う。

【0017】水洗工程は必須ではないが、エポキシ化反応粗液中に含まれる有機酸および有機過酸を除去し、後の工程での製品或いは他の夾雑物の重合による重合物の

機器の器壁への付着等の防止、蒸留工程の安定操業を行うために好ましい。水洗に用いる装置の条件として、有機層と水層との接触時間が短いことが挙げられる。どの程度までの滞留時間の短さが必要とされるかは、水洗工程で許容されるロス量および得られたエポキシ化合物と有機酸水溶液との反応速度によって決定される。

【0018】滞留時間が短い装置の代表的な例として、遠心抽出器があるが、通常水洗工程で一般的に用いられているミキサー-セトラータイプや抽出塔などの装置を滞留時間が短くなるように工夫を加えてもよい。例えば、ミキサー-セトラータイプの場合では、ミキサー部にラインミキサー等を用い、セトラー部にできるだけ小さい槽を用いれば良く、抽出塔の場合ではできるだけ小さい塔を用いて仕込み量を大きくすればよい。また、抽出塔の場合には、有機層と水層のどちらを連続層にするかということも、滞留時間に影響する。ただし、ミキサー-セトラータイプや抽出塔のいずれの場合でも有機層と水層の混合度合を強くするほど分液時間が長く必要となるので、どこまで滞留時間を短くすることができるかはそれぞの系の分液性に大きく影響される。遠心抽出器の場合、比重差の小さく分液性の悪い場合でも遠心力を利用して短時間に分液させることができるので有利である。水洗工程の操作温度は、得られたエポキシ化合物と有機酸水溶液との反応速度が小さくなるほど好ましいので低温のほうがよい。ただし、温度を下げ過ぎると分液性が悪くなる場合があるので注意を要する。水洗工程での反応粗液と抽剤である水との仕込み割合は任意であるが、通常はS/F=0.5～3.0（重量比、Sは水、Fは反応粗液）の範囲で行うことが多い。

【0019】本発明の製造法は、蒸留工程に導入するエポキシ化反応粗液の過酸化物濃度を10ppm以下、好ましくは1ppm以下の範囲に調整する工程を有することを特徴としている。過酸化物濃度を10ppmにするためには、活性炭接触による分解、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸鉄などの金属塩添加による分解、水素化ホウ素ナトリウム、チオ硫酸ソーダ、ホスフィン酸ソーダなどの還元剤添加による分解などから1つまたは2つ以上の処理を組み合わせて行うことで可能である。これらの中では、操作の容易さから活性炭接触による分解が特に好ましい。

【0020】活性炭接触による分解を行う場合には、バッチ式あるいは連続式で行うことができる。バッチ式の場合には、反応粗液に活性炭を添加して攪拌処理した後、濾別により活性炭と反応粗液を分離すればよい。活性炭の添加量、処理温度、処理時間等には特に制限はなく、反応粗液中の残存過酸化物量、活性炭の種類などによって選べばよい。活性炭処理後の反応粗液の過酸化物濃度を10ppm以下にするためには、通常、反応粗液に対して好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは5～15重量%の活性炭を使用し、処理温度は0～30

℃、処理時間は0.1～2時間の条件で処理するとよい。

【0021】連続式の場合には活性炭を充填した塔に反応粗液を連続して流通させねばよい。この場合の処理温度や液滞留時間も特に制限はないが、バッチ式の場合と同じ理由から、通常、処理温度は0～30℃、液滞留時間は0.1～2時間の条件で行うことができる。金属塩あるいは還元剤の添加による分解を行う場合は通常バッチ式で行われる。この場合、反応粗液に金属塩あるいは還元剤を添加して攪拌処理した後、濾別あるいは水洗により活性炭の場合と同様に反応粗液を分離すればよい。この場合の金属塩あるいは還元剤の添加量、処理温度、処理時間等には特に制限はなく、反応粗液中の残存過酸化物量、金属塩あるいは還元剤の種類などによって選べばよい。処理は、活性炭処理の場合と同じ理由から、反応粗液中の残存過酸化物に対して等モル倍以上の金属塩あるいは還元剤を使用し、処理温度は0～30℃、処理時間は0.1～5時間の条件で行うことができる。

【0022】本発明では、蒸留工程とは反応粗液中の低沸点成分及び高沸点成分を単蒸留あるいは精留により除去する工程を云う。過酸化物濃度を低減する工程を経た反応粗液から低沸点成分を除去する際には、重合禁止剤を添加するのが好ましい。特に反応粗液中に含まれる重合禁止剤としてハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-ベンゾキノン、クレゾール、t-ブチルカテコール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2-t-ブチル-4-メトキシフェノール、3-t-ブチル-4-メトキシフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,5-ジヒドロキシ-p-キノン、ピペリジン、エタノールアミン、α-ニトロソ-β-ナフトール、ジフェニルアミン、フェノチアジン、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン等、あるいは有機過酸の安定剤としてリン酸水素アンモニウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸-2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸カリウム-2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸ナトリウム-2-エチルヘキシルエステルトリポリリン酸、トリポリリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸-2-エチルヘキシルエステル、トリポリリン酸カリウム-2-エチルヘキシルエステル、テトラポリリン酸、テトラポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸-2-エチルヘキシルエステル、テトラポリリン酸カリウム-2-エチルヘキシルエステル、テトラポリリン酸ナトリウム-2-エチルヘキシルエステル、ヘキサメタリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等の化合物が水洗工程あるいは過酸化物濃度低減工程で抽出され反応粗液中の含量が減少する場合もあるが、その際は、過酸化物濃度低減工程終了後、上記の化合物を適量補充するのが好ましい。

【0023】脱低沸には通常薄膜蒸発器を用い、特開平4-149175号公報に記載のように2段に分割して処理するのがよい。過酸化物濃度低減工程を経た反応粗液の一段目脱低沸工程では、加熱温度50～100℃、好ましくは50～70℃の範囲で脱低沸を行うのがよい。また、その時の圧力は溶媒の物性によって任意に選べるが、加熱温度との関係で減圧で操作するのが一般的である。このようにして得られた薄膜蒸発器の塔底液中の溶媒濃度は好ましくは3～50wt%、より好ましくは10～20wt%の範囲である。溶媒濃度が3wt%以下では、蒸発機内の真空度を高くせねばならず、留出する溶媒をコンデンサーで捕集する際のロスが大きくなるため好ましくない。逆に溶媒濃度を50wt%以上にした場合、2段目脱低沸工程を高真空で行うため留出する溶媒をコンデンサーで捕集できず、溶媒回収のロスが大きくなるので好ましくない。2段目脱低沸工程では、加熱温度は好ましくは50～100℃、さらに好ましくは50～70℃の範囲で行うのがよい。また、その時の圧力は溶媒の物性によって異なるが、加熱温度との関係で任意に選べる。

【0024】重合防止効果のある分子状酸素を蒸発器に導入する場所は任意に選べるが、通常、塔底液が排出するラインから吹き込む。吹き込み量は任意に選べるが、上限量は真空系の能力、あるいは塔底液が安定に流下するかどうか、あるいは留出した溶媒をコンデンサーで捕集する際の回収ロスという観点から自ずと制限される。脱低沸工程で得られる塔底液は純度的には通常94～97重量%の製品である。

【0025】脱低沸工程で得られる塔底液の純度は前記の通りなので、通常は脱高沸工程は不要であるが、必要な場合には上記脱低沸工程と同様の装置および操作温度で行うことが出来る。操作圧力については製品であるエポキシ化合物が留出するような圧力範囲であればよい。

【0026】このようにして得られる(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物は、エポキシ樹脂の原料、光硬化性樹脂の原料、熱硬化性樹脂の原料等として用いられる。

【0027】以下に実施例を示し本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。(過酸化物濃度の分析)は、ヨウ素イオン還元滴定法で行った。

(試験用反応粗液の合成)攪拌機および冷却用ジャケットが付いた内容量20リットルのSUS316製反応器にシクロヘキセニルメチルアクリレート3000g、酢酸エチル11100g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.9g、トリポリリン酸ナトリウム9.0gを加え、かつ反応器に挿入管から酸素/チッ素(10/90容量%)の混合ガスを32Nリットル/時間で吹込んだ。次いで反応温度を40℃に保ち、30%過酢酸の酢酸エチル溶液5623gを定量ポンプで4時間かけて仕

込んだ。仕込み終了後、さらに5時間熟成後反応を終了させた。このようにして3,4-エポキシクロヘキシルメチルアクリレートを含む反応粗液反応粗液19723gを得た。

【0028】ロータ外径46cm、ロータ内径25mmのロータを4000回転/分させている遠心抽出器の軽液入口より3,4-エポキシクロヘキシルメチルアクリレートを含む反応粗液を2108g/分の速度で仕込むと同時に、重液入口より水を3590g/分の速度で仕込むことにより、軽液出口より軽液を1664g/分の速度で、重液出口より重液を4034g/分の速度で得た。得られた軽液を再度同じ遠心抽出器に2108g/分の速度で仕込むと同時に、重液入口より水を3590g/分の速度で仕込むことにより、軽液出口より軽液を1877g/分の速度で、重液出口より重液を3821g/分の速度で得た。軽液中の酢酸、過酢酸濃度はそれぞれ400ppm, 150ppmであった。このようにして得られた軽液(以下、軽液Aとする。)を以後の試験に用いた。

【0029】(実施例1)得られた軽液A; 5kgに活性炭(武田薬品製、粒状白鶴CC)350gを添加し、30℃で1時間攪拌した後、活性炭を濾別して粗液Bを得た。粗液Bの過酸化物濃度は1.5ppmであった。次にこの粗液B; 2790gにハイドロキノンモノメチルエーテル0.16gを加え、SUS製スミス式薄膜蒸発器で1段目脱低沸した。操作条件は加熱温度60℃、蒸発器内圧力150mmHgで、塔底液留出ラインから酸素/窒素の混合ガスを32リットル/時間で吹き込んだ。この塔底液を加熱温度60℃、圧力40mmHgの条件で2段目脱低沸を行い、塔底液留出ラインから酸素/窒素(10/90容量%)の混合ガスを32Nリットル/時間で吹き込んだ。塔底液は538gであった。脱低沸終了後のSUS製スミス式薄膜蒸発器には重合物は全く見られなかった。また、ガスクロマトグラフィー分析で組成を調べたところ、3,4-エポキシクロヘキ

シルメチルアクリレートは98.2%であった。

【0030】(実施例2)48%NaOH水溶液88gに水素化ホウ素ナトリウム12gを溶かして、12%水素化ホウ素ナトリウム水溶液を調製した。試験用反応粗液の合成で得た軽液A; 5kgに、この12%水素化ホウ素ナトリウム水溶液5gを加え、20℃で1時間攪拌した後、等量の水で水洗し、有機層を粗液Cとした。粗液Cの過酸化物濃度は2.5ppmであった。次に、この粗液C; 2790gにハイドロキノンモノメチルエーテル0.16gを加え、SUS製スミス式薄膜蒸発器で1段目脱低沸した。操作条件は加熱温度60℃圧力、150mmHgで、塔底液留出ラインから酸素/窒素の混合ガスを32リットル/時間で吹き込んだ。この塔底液を加熱温度60℃、圧力40mmHgの条件で2段目脱低沸を行い、塔底液留出ラインから、酸素/窒素(10/90容量%)の混合ガスを32Nリットル/時間で吹込んだ。塔底液は545gであった。脱低沸終了後のSUS製スミス式薄膜蒸発器には重合物は全く見られなかった。また、ガスクロマトグラフィー分析で組成を調べたところ、3,4-エポキシクロヘキシルメチルアクリレートは96.4%であった。

【0031】(比較例1)軽液A; 2790gにハイドロキノンモノメチルエーテル0.16gを加え、SUS製スミス式薄膜蒸発器で1段目脱低沸した。操作条件は加熱温度60℃圧力、150mmHgで、塔底液留出ラインから酸素/窒素の混合ガスを32リットル/時間で吹き込んだ。蒸発開始直後より装置内に重合物が析出し始め、蒸発開始より20分で運転不能となった。

【0032】

【発明の効果】実施例で示したように、本発明の製造方法によれば(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ樹脂あるいはエポキシ基を有する(メタ)アクリル樹脂の原料として、極めて有用な化合物である(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物をエポキシ化反応粗液から支障無く安定性をもって蒸留することができる。